

P149

P150

Tolka I, II, III, IV

P153, 154, 155

P156: tobermorite

P158: tobermorite - Xonokite

147

SILICATI DI CALCIO IDRATI OTTENUTI PER TRATTAMENTO IN AUTOCLAVE. I - VELOCITÀ DI FORMAZIONE E COMPOSIZIONE MOLARE

AUTOCLAVED CALCIUM SILICATE HYDRATES. I - RATE OF FORMATION AND MOLAR COMPOSITION

S.A. Abo-El-Enein, E.E. Hekal, M. Abdel-Khalik, F.I. El-Hosiny

INTRODUZIONE

La reazione idrotermica della miscela di calce-silice sotto diverse condizioni è stata studiata in varie pubblicazioni [1-6]. El-Hamaly et al. [7] riferiscono di un lavoro sulla sintesi delle tobermoriti normali e anomale. Le tobermoriti erano state ricavate da diversi materiali di partenza a 105-180°C con $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) = 0,8-1,0$. Lee et al. [8] hanno determinato la composizione chimica di soluzioni in reazioni idrotermiche del sistema calce-quarzo-acqua. La trasformazione dei prodotti era rappresentata dalle reazioni $\alpha\text{-C}_2\text{SH} \rightarrow \text{C-S-H(I)}$ tobermorite e $\text{C-S-H(II)} \rightarrow \text{C-S-H(I)} \rightarrow \text{tobermorite}$. Bastykina et al. [9] hanno determinato la composizione di fase dei materiali calce-sabbia trattati in autoclave (203°C per 8 ore) in presenza di Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Nella letteratura sono stati segnalati diversi studi sulla cinetica e sul meccanismo delle reazioni idrotermiche tra calce e quarzo [6, 10-12].

Scopo di questo studio è di esaminare la velocità di formazione e la composizione molare dei silicati di calcio idrati prodotti dall'interazione idrotermica tra calce e silice.

PARTE SPERIMENTALE

I materiali di partenza utilizzati sono stati: (i) quarzo finemente macinato ad una superficie specifica (area di Blaine)

Dipartimento di Chimica, Facoltà di Scienze, Università Ain Shams, Cairo, Egitto.

INTRODUCTION

The hydrothermal reaction of lime-silica mixture under different conditions have been studied in many publications [1-6]. El-Hemaly et al. [7] reported a work on the synthesis of normal and anomalous tobermorites. Tobermorites were made from several starting materials at 105-180°C with $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) = 0,8-1,0$. Lee et al. [8] determined the chemical composition of solutions in hydrothermal reactions of lime-quartz-water system. The transformation of the products was represented by the reactions $\alpha\text{-C}_2\text{SH} \rightarrow \text{C-S-H(I)} \rightarrow \text{Tobermorite}$ and $\text{C-S-H(II)} \rightarrow \text{C-S-H(I)} \rightarrow \text{Tobermorite}$. Bastykina et al. [9] determined the phase composition of autoclaved lime-sand materials (203°C for 8 hrs) in the presence of Al_2O_3 and Fe_2O_3 . Several studies on the kinetics and mechanism of the hydrothermal reactions between lime and quartz were also reported in the literature [6, 10-12].

The object of the present paper is to study the rate of formation and molar composition of calcium silicate hydrates produced by the hydrothermal interaction between lime and silica.

EXPERIMENTAL

The starting materials used were: (i) Finely ground quartz of specific surface area (Blaine area) of 4370 cm^2/g ; (ii) Very

Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo, Egypt.

4370 cm²/g, (ii) polvere finissima di Ca(OH)₂ (qualità DH e AR) e (iii) Al₂O₃ finissimo (qualità AR).

sono state preparate quattro miscele a secco, ossia:

Miscela I: idrossido di calcio (qualità BDH) e quarzo con rapporto molare calce/silice (CaO/SiO₂) di 5/6.

Miscela II: idrossido di calcio (qualità BDH) e quarzo con rapporto molare CaO/SiO₂ di 5/6 con aggiunta del 3% di Al₂O₃ (qualità AR).

Miscela III: idrossido di calcio (qualità AR) e quarzo con rapporto molare CaO/SiO₂ di 1.

Miscela IV: idrossido di calcio (qualità BDH) e quarzo con rapporto molare CaO/SiO₂ di 1.

Ogni miscela secca è stata preparata miscelandola inizialmente con etanolo per due ore così da ottenere un miscuglio omogeneo. Dopo evaporazione dell'etanolo a 100°C, la miscela secca è stata nuovamente miscelata in un molino a sfuso usando tre sfere per tre ore per garantire la completa omogeneità della miscela. Ciascuna delle miscele secche è stata mescolata con acqua usando un rapporto acqua/peso di 0,5 e la miscela risultante è stata mescolata continuamente per 3 minuti in un mortaio, formando poi campioni cilindrici.

I campioni sono stati stagionati al 100% di umidità relativa per 24 ore allo scopo di ottenere l'indurimento iniziale dei campioni, quindi essiccati per 24 ore in forno ad aria a 105°C mantenuti in un essiccatoio fino a raggiungimento del tem-
di trattamento in autoclave voluto. I campioni di ciascuna miscela sono stati stagionati in condizioni idrotermiche in autoclave a una pressione di 8 atmosfere di vapore saturo per 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 18 e 24 ore. Alla conclusione di ciascun periodo di trattamento, i campioni sono stati tolti dall'autoclave e quindi essiccati per 24 ore a 105°C per eliminare l'acqua libera.

Ogni campione trattato in autoclave è stato sottoposto a prova per la determinazione del contenuto di acqua combinata, acqua libera e silice libera seguendo i metodi riferiti in precedenti pubblicazioni [13, 14]. I contenuti di acqua combinata (%) sono stati corretti in base ai silicati di calcio idrati formati e questi sono indicati come W_n%. I valori W_n* sono stati calcolati in base ai valori W_n sottraendo la quantità d'acqua rispondente alla calce libera presente in ciascun campione a condizione che ogni mole di CaO libero fosse accompagnata da 1 mole di acqua non evaporabile.

ULTATI E DISCUSSIONE

Velocità di formazione

I risultati della cinetica d'idratazione delle miscele di calce e quarzo trattate in autoclave sono indicati nelle Tabelle (1-4) e illustrati graficamente nelle figure (1-4) per le miscele I-IV trattate in autoclave rispettivamente.

fine powder of Ca(OH)₂ (BDH and AR grades) and (iii) Very fine Al₂O₃ (AR-grade).

Four dry mixtures were prepared; these are:

Mix I: Calcium hydroxide (BDH-grade) and quartz with a lime/silica (CaO/SiO₂) molar ratio of 5/6.

Mix II: Calcium hydroxide (BDH-grade) and quartz with a molar CaO/SiO₂ ratio of 5/6 with addition of 3% Al₂O₃ (AR-grade).

Mix III: Calcium hydroxide (AR-grade) and quartz with a molar CaO/SiO₂ ratio of 1.

Mix IV: Calcium hydroxide (BDH-grade) and quartz with a molar CaO/SiO₂ ratio of 1.

Each dry mixture was first mixed using ethanol for two hours to obtain a homogeneous mixture. After evaporation of ethanol at 100°C the dry mixture was mixed again in a ball mill using three balls for three hours to ascertain a complete homogeneity of the mixture. Each dry mixture was mixed with water using a water/solid weight ratio of 0,5, and the resulting mixture was stirred for 3 minutes continuously in a mortar, then cylindrical specimens were moulded.

paste!

The specimens were cured at 100% relative humidity for 24 hours in order to attain the initial setting of the specimens, then dried for 24 hours at 105°C in an air oven, and kept in a desiccator until the desired time of autoclaving was reached. The specimens of each mixture were cured under hydrothermal conditions in an autoclave at a pressure of 8 atmospheres of saturated steam for 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 18 and 24 hours. At the end of each autoclaving period, the specimens were removed from the autoclave and then dried at 105°C for 24 hours to remove the free water.

Each autoclaved specimen was tested for the combined water, free lime and free silica contents by following the methods reported in earlier publications [13, 14]. The combined water contents, W_n%, were corrected for the formed calcium silicate hydrates and these are designated as W_n%. The W_n*-values were calculated from the W_n-values by subtracting the amount of water corresponding to the free lime present in each specimen, provided that each 1 mole of free CaO is accompanied by 1 mole of non-evaporable water.*

RESULTS AND DISCUSSION

1. Rate of Formation

The results of hydration kinetics of the autoclaved lime-silica mixtures are given in Tables I-IV, and graphically shown in Figs. 1-4 for the autoclaved Mixes I-IV, respectively.

TABELLA I

Caratteristiche di idratazione dei campioni di calce-quarzo sottoposti a trattamento in autoclave (miscela I)

TABLE I

Hydration characteristics of autoclaved lime-quartz specimens (Mix I) $\text{CaOH}_2 + \text{Quartz}$ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1/6$)

Tempo in autoclave (ore) Autoclaving time (hours)	W_n % (su campione calcinato) (ign. wt. basis)	CaO libera % (su campione calcinato) Free CaO % (ign. wt. basis)	SiO ₂ libera % (su campione calcinato) Free SiO ₂ % (ign. wt. basis)	W_n^* % acqua combinata in C-S-H Comb. water in C-S-H	CaO % comb. in C-S-H Comb. CaO % in C-S-H	SiO ₂ % comb. in C-S-H Comb. SiO ₂ % in C-S-H	Rapporto molare H/S molar ratio	Rapporto molare C/S molar ratio
0,5	15,75	27,35	51,63	6,96	16,36	5,79	4,01	3,03
1,0	15,59	21,90	48,32	8,58	21,81	7,68	2,95	2,94
2,0	15,74	12,80	45,26	12,02	30,91	11,02	3,52	2,92
4,0	14,33	9,12	41,57	11,41	34,59	14,71	2,59	2,52
6,0	14,22	1,50	33,27	13,74	42,21	23,01	2,01	1,98
8,0	13,74	—	29,22	13,74	43,71	27,06	1,69	1,73
12,0	13,43	—	25,32	13,43	43,71	30,96	1,47	1,53
18,0	13,91	—	20,99	13,91	43,71	35,29	1,31	1,32
24,0	12,90	—	17,36	12,90	43,71	38,92	1,11	1,20

1. a. CONTENUTO D'ACQUA COMBINATA

1. a.i. Miscela I:

I risultati della Tabella I e della Fig. 1 per la Miscela I trattata in autoclave hanno indicato un notevole aumento del contenuto di acqua combinata del silicato di calcio idrato (W_n^* %) formato fino a 2 ore di trattamento in autoclave; ciò si deve soprattutto all'interazione idrotermica tra quarzo e calce con la formazione dei prodotti di idratazione iniziali [13, 15]. Quindi il notevole calo di contenuto di W_n^* dopo 4 ore di trattamento in autoclave si attribuisce essenzialmente a una sorta di trasformazione degli idrati formati inizialmente in altri idrati di contenuto minore; questi ultimi idrati si formano essenzialmente come risultato dell'interazione idrotermica degli idrati di prima formazione con le parti non idratate dei granuli di quarzo. Nella fase iniziale della reazione idrotermica, fino a 2 ore, la formazione dell'idrato di calcio con un carattere mal cristallizzato intorno ai granuli di quarzo potrebbe ostacolare l'interazione idrotermica tra calce e quarzo con reazione idrotermica preferenziale tra gli strati idratati e il quarzo dopo 4 ore di trattamento in autoclave.

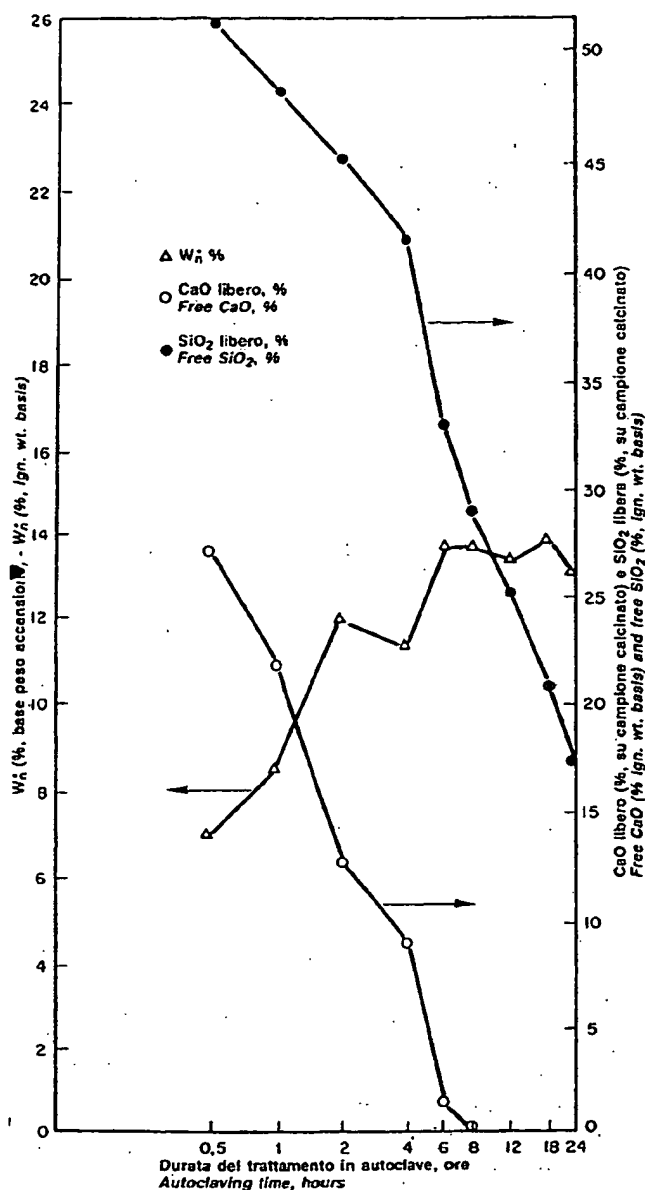
Il secondo aumento di contenuto W_n^* dopo 6 ore riflette una maggiore velocità della reazione idrotermica tra calce e quarzo di silice con un maggiore consumo del contenuto di calce libera e di silice libera nei campioni trattati in autoclave. Successivamente il leggero calo nel contenuto di acqua combinata fino a 12 ore di trattamento in autoclave si può attribuire so-

1. a. COMBINED WATER CONTENTS

1. a.i. Mix I:

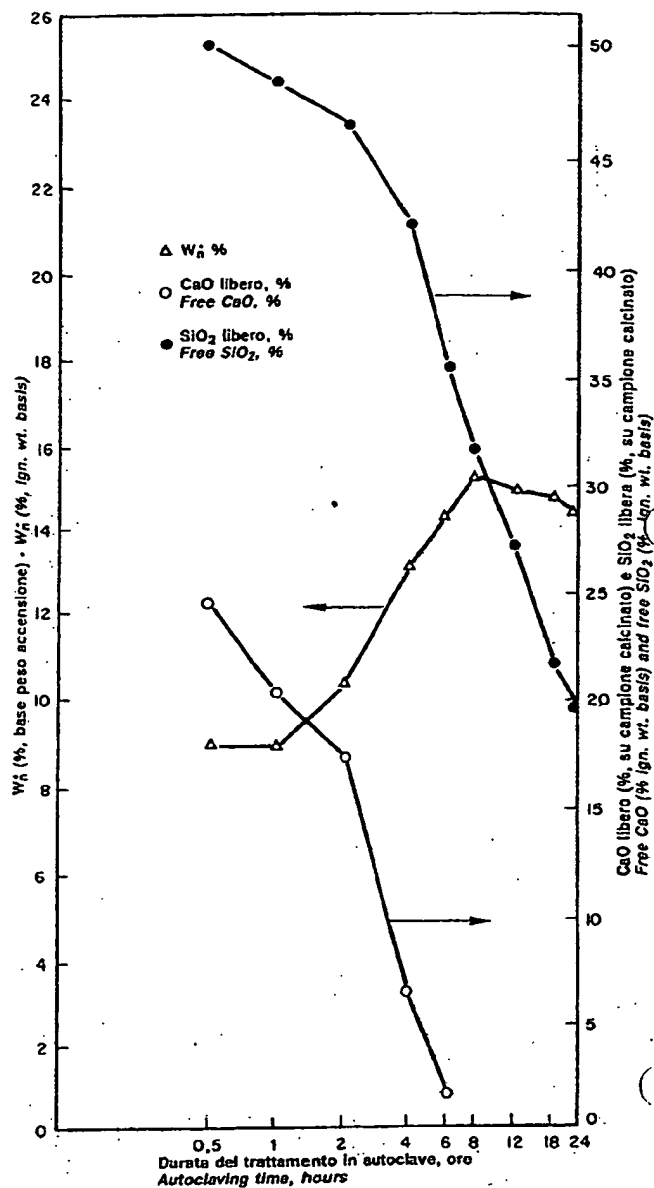
The results of Table I and Fig. 1 for the autoclaved Mix I indicated a marked initial increase in the combined water content of the formed calcium silicate hydrate (W_n^* %) up to 2 hours autoclaving; this is mainly due to the hydrothermal interaction between quartz and lime with the formation of the initial hydration products [13, 15]. Then the noticeable decrease in the W_n^* - content after 4 hours' autoclaving is mainly attributed to a some sort of transformation of the initially - formed hydrates into other hydrates having a lower content; these second hydrates are mainly formed as a result of hydrothermal interaction of the initially formed hydrate with the unhydrated parts of quartz grains. During the initial stage of hydrothermal reaction, up to 2 hours, the formation of calcium hydrate with an ill-crystallized character around the quartz grains might hinder the hydrothermal interaction between lime and quartz with preferential hydrothermal reaction between the hydrated layers and quartz after 4 hours' autoclaving.

The second increase in the W_n^* - content after 6 hours reflects an increased rate of the hydrothermal reaction between lime and silica quartz with larger consumption of the free lime and free silica contents in the autoclaved specimens. Later the slight decrease in the combined water content up to 12 hours autoclaving is mainly attributed to a second stage of



1

prattutto a un secondo stadio di interazione tra gli strati di rivestimento di idratazione dei prodotti di idratazione formati e le rimanenti parti non idratate dei granuli di quarzo, che conduce alla formazione di altri idrati con un minor contenuto di calce; questi idrati a basso tenore di calce contengono sempre un basso tenore di acqua combinata. Inoltre, il successivo aumento di contenuto di W_n^* fino a 18 ore di trattamento in autoclave indica un secondo stadio di accelerazione nella reazione idrotermica tra calce e quarzo con la formazione dei prodotti finali di idratazione. La formazione e successivo accumulo di questi idrati sono accompagnati



2

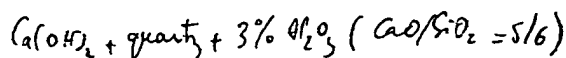
interaction between the hydration coating layers of the formed hydration products and the remaining unhydrated parts of the quartz grains leading to the formation of other hydrates with a lower lime content; these low-lime hydrates always contain low-combined water contents. In addition, the subsequent increase in the W_n^* -content up to 18 hours autoclaving indicates a second acceleration stage in the hydrothermal reaction between lime and quartz with the formation of the final hydration products. The formation and later accumulation of these hydrates are accompanied by a decrease in the

TABELLA II

Caratteristiche di idratazione dei campioni di calce-quarzo sottoposti a trattamento in autoclave (miscela II)

TABLE II

Hydration characteristics of autoclaved lime-quartz specimens (Mix II)



Tempo in autoclave (ore) Autoclaving time (hours)	W_n % (su campione calcinato) (ign. wt. basis)	CaO libera % (su campione calcinato) Free CaO % (ign. wt. basis)	SiO ₂ libera % (su campione calcinato) Free SiO ₂ % (ign. wt. basis)	W_n^* % acqua combinata in C-S-H Comb. water in C-S-H	CaO % comb. in C-S-H Comb. CaO % in C-S-H	SiO ₂ % comb. in C-S-H Comb. SiO ₂ % in C-S-H	Rapporto molare H/S molar ratio	Rapporto molare C/S molar ratio
0,5	16,64	23,87	50,27	8,98	19,01	4,96	6,05	4,09
1,0	15,68	20,60	48,60	9,07	22,28	6,61	4,58	3,61
2,0	16,17	17,50	46,72	10,55	25,38	8,49	4,14	3,21
4,0	15,33	6,53	42,14	13,23	36,35	13,07	3,34	2,94
6,0	15,05	2,03	35,83	14,40	40,85	19,38	2,48	2,26
8,0	15,28	—	31,93	15,28	42,88	23,28	2,21	1,99
12,0	14,96	—	27,48	14,96	42,88	27,73	1,80	1,65
18,0	14,89	—	22,10	14,89	42,88	33,11	1,50	1,39
24,0	14,42	—	19,95	14,42	42,88	35,26	1,36	1,30

da un calo di contenuto di W_n^* dopo 24 ore di trattamento in autoclave. Questi risultati di contenuto di W_n^* saranno ulteriormente avallati dai risultati dei contenuti di calce libera e silice libera di questi campioni di calce-quarzo trattati idrotermicamente.

1. a.l. Miscela II:

I contenuti d'acqua non evaporabile risultanti indicati nella Tabella II e Fig. 2 per la Miscela II indicano una alta velocità di reazione idrotermica durante i primi stadi di idratazione. Nel periodo di 0,5-1 ora i contenuti di W_n^* risultanti indicano un valore costante che si può attribuire alla copertura dei granuli non idratati da parte dei silicati di calcio idrati di neoformazione; questo periodo rappresenta la stabilizzazione degli idrati iniziali. Dopo 1 ora di idratazione, i contenuti di acqua combinata mostrano un considerevole aumento fino ad 8 ore di trattamento in autoclave ad una pressione di 8 atm. di vapore saturo.

In seguito si osserva un leggero calo nel contenuto di acqua combinata fino allo stadio finale della reazione idrotermica (24 ore). Il marcato aumento del contenuto di acqua combinata durante il periodo di 1-8 ore si deve soprattutto all'aumentata velocità di reazione idrotermica tra il quarzo e la calce [13, 15], mentre il leggero calo di tenore d'acqua chimicamente combinata durante gli stadi finali della reazione idrotermica si può attribuire alla trasformazione del silicato

W_n^* - content after 24 hours autoclaving. These results of W_n^* - content will receive a further support from the results of free-lime and free-silica contents of these hydrothermally treated lime-quartz specimens.

1. a.l. Mix II:

The results of non-evaporable water contents shown in Table II and Fig. 2 for Mix II indicate a high rate of hydrothermal reaction during the early stage of hydration. In the period of 0.5 - 1 hours, the results of W_n^* - content show a constant value which may be attributed to the coverage of the unhydrated grains by the initially formed calcium silicate hydrates; this period represents the stabilization of the initial hydrates. After 1 hour hydration the combined water contents show a considerable increase up to 8 hours autoclaving at 8 atm. of saturated steam.

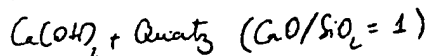
Later, a slight decrease in the combined water content is observed up to the final stage of hydrothermal reaction (24 hours). The marked increase in the combined water content during the period of 1-8 hours is mainly due to the increased rate of hydrothermal reaction between quartz and lime [13, 15]; whereas the slight decrease in the chemically - combined water content during the final stages of hydrothermal reaction may be attributed to the transformation of the initially

TABELLA III

Caratteristiche di idratazione dei campioni di calce-quarzo sottoposti a trattamento in autoclave (Miscela III)

TABLE III

Hydration characteristics of autoclaved lime-quartz specimens (Mix III)



Tempo in autoclave (ore) Autoclaving time (hours)	W_n % (su campione calcinato) (ign. wt. basis)	CaO libera % (su campione calcinato) Free CaO % (ign. wt. basis)	SiO ₂ libera % (su campione calcinato) Free SiO ₂ % (ign. wt. basis)	W_n % acqua combinata in C-S-H Comb. water in C-S-H	CaO % comb. in C-S-H Comb. CaO % in C-S-H	SiO ₂ % comb. in C-S-H Comb. SiO ₂ % in C-S-H	Rapporto molare H/S molar ratio	Rapporto molare C/S molar ratio
0,5	15,85	33,81	46,50	5,00	14,47	5,22	3,20	2,97
1,0	15,73	27,37	44,26	6,94	20,91	7,47	3,11	3,01
2,0	15,73	20,63	38,86	9,11	27,65	12,86	2,37	2,30
4,0	13,55	11,29	27,98	9,92	36,99	23,74	1,38	1,65
6,0	12,94	4,89	22,19	11,81	43,38	28,53	1,21	1,63
8,0	12,68	2,71	19,48	11,37	45,57	32,24	1,02	1,47
12,0	9,29	—	14,93	9,29	48,28	36,79	0,84	1,40
18,0	8,62	—	11,31	8,62	48,28	40,41	0,74	1,32
24,0	7,69	—	9,97	7,69	48,28	41,75	0,57	1,24

di calcio idrato ad alto tenore di calce formato inizialmente in un silicato di calcio idrato a basso tenore di calce (soprattutto tobermorite).

1. a. iii. Miscela III:

I risultati della Tabella III e Fig. 3 indicano un notevole aumento dei valori di W_n^* durante gli stadi iniziali fino a 2 ore di trattamento in autoclave della Miscela III: i risultati indicano inoltre un leggero aumento del tenore d'acqua combinata durante il periodo di 2-4 ore; a ciò ha fatto seguito un marcato aumento del contenuto di acqua combinata dopo 8 ore di trattamento in autoclave, e quindi si è osservato un continuo calo fino a 24 ore della reazione idrotermica. Di nuovo, l'aumento iniziale di contenuto d'acqua combinata con l'aumentare del tempo di trattamento in autoclave si deve soprattutto alla reazione idrotermica tra quarzo e calce con la formazione e successivo accumulo dei prodotti di idratazione iniziali; mentre il leggero aumento del contenuto di acqua combinata durante il periodo di 2-4 ore di idratazione si può attribuire alla stabilizzazione dei silicati di calcio idrati formati inizialmente e/o la loro trasformazione in tobermorite e xonotlite.

1. a. iv. Miscela IV:

I risultati della Tabella IV e Fig. 4 indicano un brusco aumento nella quantità di W_n^* contenuta nella Miscela IV fino

- formed high - lime calcium silicate hydrate into a low-lime calcium silicate hydrate (mainly tobermorite).

1. a. iii. Mix III:

The results of Table III and Fig. 3 indicate a considerable increase in the W_n^* - values during the initial stages up to 2 hours' autoclaving of Mix III. The results also show a slight increase in the combined water content during the period 2-4 hours; this was followed by a marked increase in the combined water content after 8 hours autoclaving and then a continuous decrease up to 24 hours of the hydrothermal reaction was observed. Again, the initial increase in the combined water content with autoclaving time is mainly due to the hydrothermal reaction between quartz and lime with the formation and later accumulation of the initial hydration products; whereas, the slight increase in combined water contents during the period 2-4 hours of hydration may be attributed to the stabilization of the initially - formed calcium silicate hydrates and/or their transformation into tobermorite and xonotlite.

1. a. iv. Mix IV:

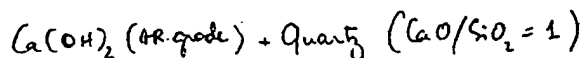
The results of Table IV and Fig. 4, indicate a sharp increase in W_n^* - content of Mix IV up to 2 hours autoclaving. Then,

TABELLA IV

Caratteristiche di idratazione dei campioni di calce-quarzo sottoposti a trattamento in autoclave (miscela IV)

TABLE IV

Hydration characteristics of autoclaved lime-quartz specimens (Mix IV)



Tempo in autoclave (ore) Autoclaving time (hours)	W _a % (su campione calcinato) (ign. wt. basis)	CaO libera % (su campione calcinato) Free CaO % (ign. wt. basis)	SiO ₂ libera % (su campione calcinato) Free SiO ₂ % (ign. wt. basis)	W _a % acqua combinata in C-S-H Comb. water in C-S-H	CaO % comb. in C-S-H Comb. CaO % in C-S-H	SiO ₂ % comb. in C-S-H Comb. SiO ₂ % in C-S-H	Rapporto molare H/S molar ratio	Rapporto molare C/S molar ratio
0,5	18,96	30,08	45,44	9,30	18,20	6,28	4,94	3,10
1,0	19,16	22,53	42,85	11,93	25,75	8,87	4,49	3,11
2,0	21,62	17,19	39,05	15,10	31,09	12,67	3,98	2,62
4,0	18,15	9,31	30,68	15,16	38,97	21,04	2,41	1,98
6,0	16,55	2,13	24,92	15,87	46,15	26,80	1,98	1,84
8,0	17,22	—	20,76	17,22	48,28	30,96	1,86	1,67
12,0	16,84	—	16,16	16,84	48,28	35,56	1,58	1,45
18,0	16,91	—	12,07	16,91	48,28	39,65	1,42	1,30
24,0	16,89	—	11,44	16,89	48,28	40,28	1,39	1,28

a 2 ore di trattamento in autoclave. Dopo di ciò il tenore di acqua combinata manifesta valore costante per un periodo di 2-4 ore, seguito da un altro aumento prolungando il tempo di trattamento in autoclave fino a 8 ore. Dopo 8 ore e fino a 24 ore di trattamento in autoclave, è apparsa una leggera variazione di contenuto d'acqua combinata.

Il contenuto di acqua combinata risultante indicato nella Fig. 4 per la Miscela IV trattata in autoclave indica una velocità di reazione idrotermica maggiore rispetto ai risultati della Fig. 3 per la Miscela III trattata in autoclave. Ciò si può attribuire alla reattività relativamente superiore del Ca (OH)₂ di qualità BDH rispetto al Ca (OH)₂ di qualità AR; la minore presenza di impurità nel Ca (OH)₂ di qualità BDH funge da stabilizzante del reticolo per la tobermorite formata.

the combined water content shows a constant value during the period of 2-4 hours, this was followed by another increase with autoclaving time up to 8 hours. After 8 hours and up to 24 hours autoclaving, there appeared a slight variation in the combined water content.

The result of combined water contents shown in Fig. 4 for the autoclaved Mix IV indicate a higher rate of hydrothermal reaction as compared with the results of Fig. 3 for the autoclaved Mix III. This can be attributed to the relatively higher reactivity of BDH-grade Ca(OH)₂ as compared with AR-grade Ca(OH)₂; the minor impurities present in the BDH-grade Ca(OH)₂ act as a lattice stabilizer of the formed tobermorite.

1. b. TENORI DI CALCE LIBERA E SILICE LIBERA

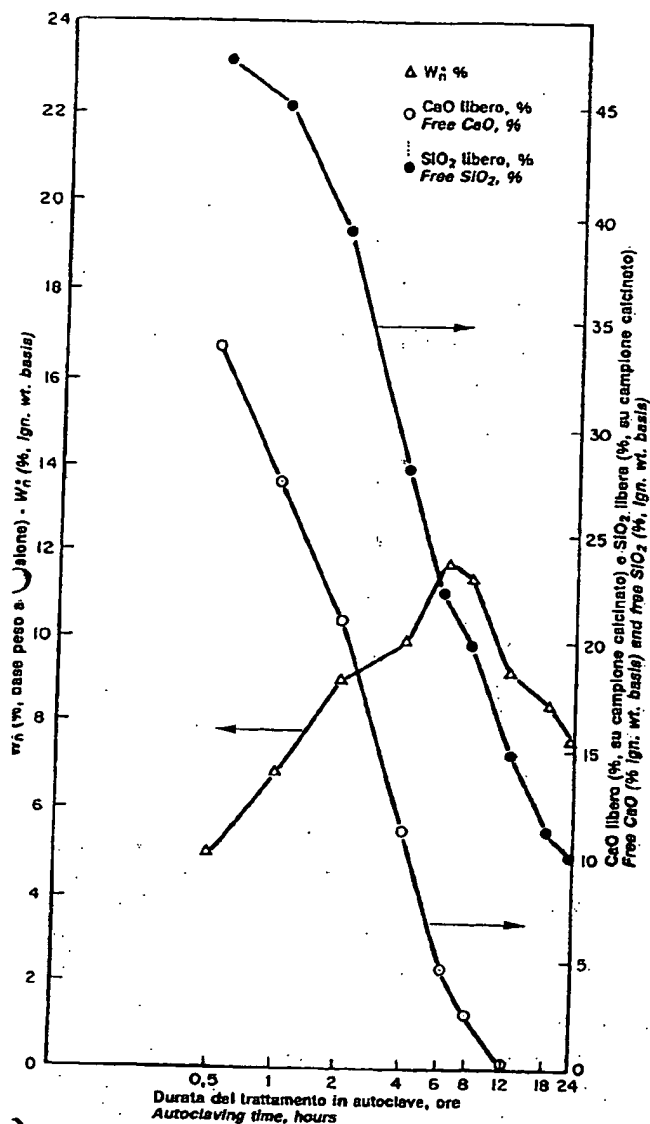
1. b. i. Miscela I:

I risultati della Fig. 1 indicano la formazione di un silicato idrato di calcio ad alto tenore di calce durante i primi stadi dell'idratazione della miscela quarzo-calce, accompagnata da un notevole consumo di calce nei campioni. In un secondo tempo l'interazione tra le parti non idratate dei granuli di quarzo e gli idrati ad alto tenore di calce che si formano inizialmente — localizzati intorno ai granuli di quarzo — portano ad una trasformazione degli idrati ad alto tenore di calce

1. b. FREE LIME AND FREE SILICA CONTENTS:

1. b.i. Mix I:

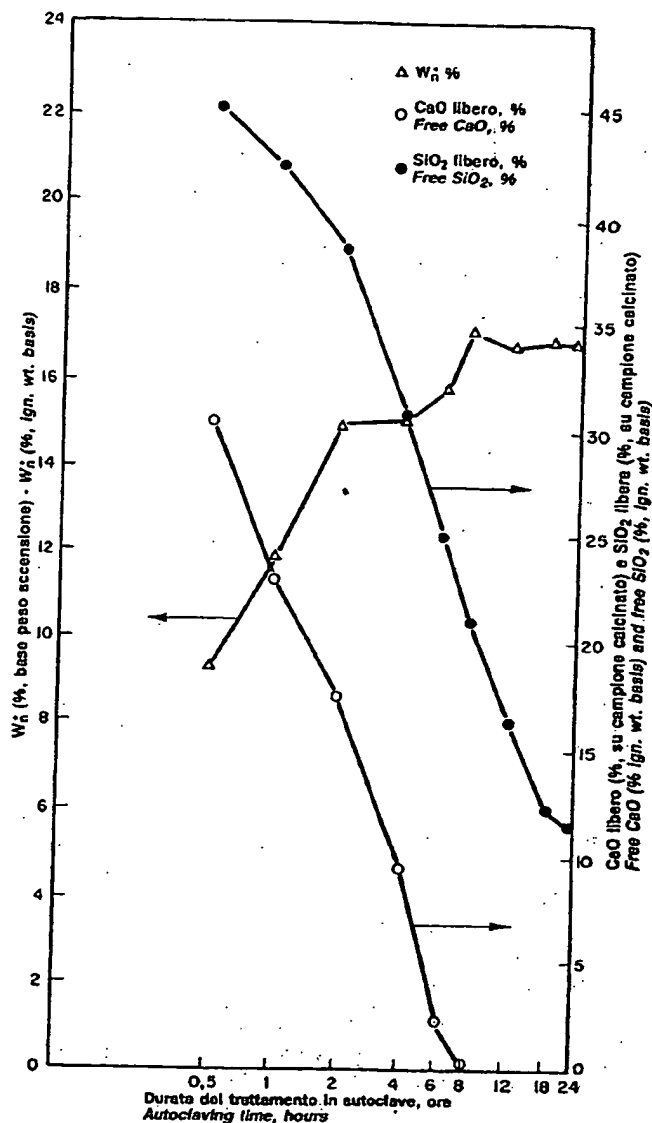
The results of Fig. 1, indicate the formation of a high-lime calcium silicate hydrates during the early hydration of the quartz-lime mixture which is accompanied by a marked consumption of the lime in the specimens. Later, the interaction between the unhydrated parts of quartz grains and the initially formed high lime hydrates, located around the quartz grains, leads to a transformation of high lime hydrates into



idrati a basso tenore di calce negli ultimi stadi (8-24 ore trattamento in autoclave) della reazione idrotermica.

b.ii. Miscela II:

risultati sia del tenore di calce libera che di silice libera indicati nella Fig. 2 per la Miscela II indicano due fasi principali di consumo. La prima fase indica un graduale calo sia della calce libera che della silice libera fino a 2 ore di trattamento in autoclave. La seconda fase indica un marcato calo del contenuto di calce libera che della silice libera. Tutta la calce libera risultava consumata dopo 8 ore di reazione idrotermica. Il calo sia della calce libera che della silice libera con tempo di trattamento in autoclave fino a 8 ore si deve



4

low lime hydrates during the final stages (8-24 hours autoclaving) of the hydrothermal reaction.

1. b.ii. Mix II:

The results of both free lime and free silica contents shown in Fig. 2 for Mix II indicate two main steps of consumption. The first step indicates a gradual decrease in both of free lime and free silica contents up to 2 hours autoclaving. The second step shows a marked decrease in both of the free lime and free silica contents. All of the free lime was consumed after 8 hours of hydrothermal reaction. The decrease in both free lime and free silica with autoclaving time up to

alla reazione idrotermica tra calce e quarzo, che conduce alla formazione di silicati di calcio idrati ad alto tenore di calce in aggiunta alle fasi tobermoritiche. La continuazione del consumo della silice libera fino allo stadio finale della reazione idrotermica si deve all'interazione dei restanti granuli di quarzo non interessati dalla reazione con silicati di calcio idrati ad alto tenore di calce inizialmente formati, che dà luogo a silicati di calcio idrati a basso tenore di calce, prevalentemente le fasi tobermoritiche (cfr. composizione molare).

1. b. iii. Miscela III

I risultati della calce libera e della silice libera per la Miscela III sottoposta a trattamento in autoclave (Fig. 3) indicano un continuo marcato calo durante la reazione idrotermica fino agli stadi finali; il contenuto di calce libera risultava completamente consumato dopo 12 ore di trattamento in autoclave.

1. b. iv. Miscela IV

I risultati della calce libera e della silice libera per la Miscela IV sottoposta a trattamento in autoclave (Fig. 4) indicano un continuo netto calo fino agli stadi finali della reazione idrotermica; quasi tutta la calce libera risultava consumata dopo 8 ore di trattamento in autoclave.

La velocità di consumo sia della calce libera che del quarzo nel caso della Miscela IV trattata in autoclave è relativamente superiore a quella della Miscela III trattata in autoclave. Ciò si può attribuire alla reattività idrotermica relativamente alta del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ di qualità BDH nell'interazione idrotermica con silice rispetto al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ di qualità AR. La maggiore reattività della prima si può imputare alla presenza di una minore quantità di impurità che fungono da mineralizzante (stabilizzante del reticolo) nei prodotti di idratazione formati.

2. Composizione molare

I rapporti molari CaO/SiO_2 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ dei silicati di calcio idrati formati sono stati calcolati dai valori dei tenori di calce combinata, quarzo combinato e acqua combinata. I rapporti molari CaO/SiO_2 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ dei silicati di calcio idrati formati per le quattro miscele sottoposte a trattamento in autoclave sono rappresentati graficamente rispettivamente nelle Fig. 5-8.

2. a. MISCELA I:

È evidente dalla Fig. 5 che i modi con cui variano al variare dei tempi di trattamento in autoclave i rapporti molari CaO/SiO_2 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ dei prodotti di reazione idrotermica della Miscela I calce-quarzo sottoposta a trattamento in au-

8 hours is due to the hydrothermal reaction between lime and quartz leading to the formation of high lime calcium silicate hydrates in addition to the tobermorite phases. The continuation of the consumption of the free silica up to the final stage of the hydrothermal reaction is due to interaction of the remaining unreacted quartz grains with the initially - formed high lime calcium silicate hydrates to form low lime calcium silicate hydrates, mainly the tobermorite phases (cf. molar composition).

1. b.iii. Mix III:

The results of free lime and free silica for autoclaved Mix III (Fig. 3) indicate a continuous marked decrease during the hydrothermal reaction up to the final stages; the free lime content was consumed completely after 12 hours of autoclaving.

1. b.iv. Mix IV:

The results of free lime and free silica contents of autoclaved Mix IV (Fig. 4) indicate a continuous sharp decrease up to the final stages of the hydrothermal reaction; almost all lime was consumed after 8 hours' autoclaving.

The rate of consumption of both free lime and quartz in case of autoclaved Mix IV is relatively higher than that of autoclaved Mix III. This can be attributed to the relatively high hydrothermal reactivity of BDH-grade $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the hydrothermal interaction with silica as compared with AR-grade $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The high reactivity of the former can be attributed to its inclusion of minor impurities which act as a mineralizer (a lattice stabilizer) in the formed hydration products.

2. Molar Composition

The molar CaO/SiO_2 ratios of the formed calcium silicate hydrates were calculated from the values of the combined lime, combined quartz and combined water contents. The molar CaO/SiO_2 and $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios of the formed calcium silicate hydrates for the four autoclaved Mixes (I-IV) are graphically represented in Figs. 5-8, respectively.

2. a. Mix I:

It is evident from Fig. 5 that the modes of the variation of the molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and CaO/SiO_2 ratios of the hydrothermal reaction products of autoclaved lime-quartz Mix I with autoclaving time are varied during the early stage of the

toclave, si stabiliscono durante il primo stadio della reazione idrotermica. Il rapporto molare CaO/SiO_2 mostra un leggero calo durante le prime 2 ore di trattamento in autoclave. Nel contempo, in questo stadio iniziale è stato osservato un mutamento irregolare del rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

Questo risultato riflette la bassa stabilità dei silicati di calcio idrati formati inizialmente. Dal grafico appare chiaro che i rapporti molari $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e CaO/SiO_2 presentano una diminuzione parallela con l'aumento della durata del trattamento in autoclave da 2 ore a 24 ore. Ciò lascia ritenere che il prodotto principale dell'idratazione sia il silicato di calcio idrato affine alla tobermorite, specialmente negli ultimi stadi della reazione idrotermica.

2. b. MISCELA II:

Risulta chiaro dalla Fig. 6 che i rapporti molari $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e CaO/SiO_2 dei prodotti di reazione idrotermica della Miscela II [Miscela I + 3% di Al_2O_3] calce-quarzo sottoposta a trattamento in autoclave manifestano un calo continuo durante il periodo di trattamento fino allo stadio finale del processo di solidificazione idrotermica (24 ore). Questi cambiamenti quasi paralleli dei rapporti molari $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e CaO/SiO_2 indicano che i prodotti di idratazione della Miscela II sono più stabili di quelli della Miscela I, per cui l'aggiunta del 3% di Al_2O_3 dà luogo a una sorta di stabilizzazione dei silicati di calcio idrati affini alla tobermorite formati.

2. c. MISCELA III:

La Fig. 7 mostra la variazione dei due rapporti molari $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e CaO/SiO_2 dei prodotti di reazione idrotermica della Miscela III calce-quarzo sottoposta a trattamento in autoclave con la durata del trattamento stesso. Evidentemente si verifica una piccola variazione sia nel rapporto molare $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ che in quello CaO/SiO_2 nel primo stadio della reazione idrotermica fino a un'ora. Questo stadio rappresenta la formazione e successiva stabilizzazione del silicato di calcio idrato ad alto tenore di calce formatosi inizialmente. Dopo un'ora di trattamento in autoclave entrambi i rapporti presentano un notevole aumento fino a 4 ore di trattamento. In questo stadio è stata consumata una quantità superiore del quarzo mentre è calato il tenore di calce dei prodotti di idratazione, ossia, la fonte di calce in questo stadio idrotermico proviene in parte dalla calce libera presente nei campioni e in parte dal prodotto ad alto tenore di calce formato inizialmente che, a sua volta, si trasforma in altri idrati aventi un tenore di calce inferiore. In un secondo tempo, ha luogo durante i periodi di trattamento in autoclave da 4 a 24 ore un tipo simile di interazione idrotermica tra il quarzo di silice e la parte residua della calce presente nei campioni e/o il prodotto ad alto tenore di calce formato durante i primi stadi della reazione idrotermica. Nella reazione idrotermica della

hydrothermal reaction. The molar CaO/SiO_2 ratio shows a slight decrease during the first 2 hours autoclaving. Meanwhile, an irregular variation in the molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio was observed during this initial stage.

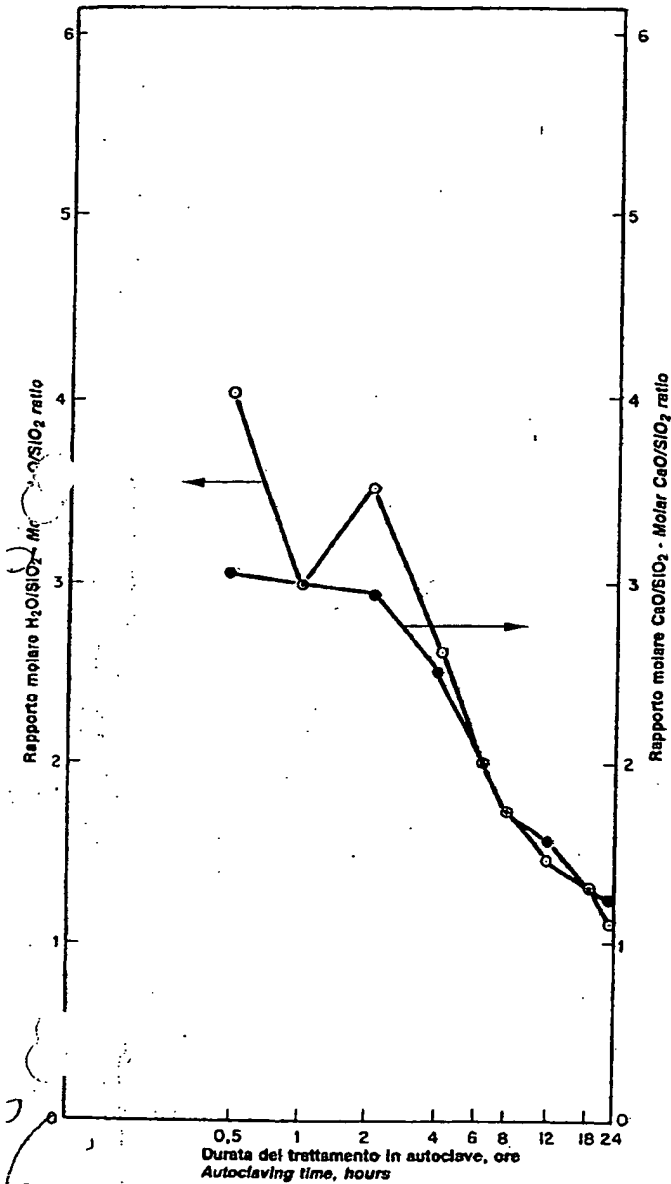
This results reflects the low stability of the initially-formed calcium silicate hydrates. From the graph it is clear that the molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and CaO/SiO_2 ratios show a parallel decrease with autoclaving age from 2 hours up to 24 hours. This indicates that the main hydration product is the tobermorite-like calcium silicate hydrate, especially at the later stages of the hydrothermal reaction.

2. b. Mix II:

It is clear from Fig. 6 that the molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and CaO/SiO_2 ratios of the hydrothermal reaction products of autoclaved lime-quartz Mix II [Mix I + 3% Al_2O_3] show a continuous decrease with time of autoclaving up to the final stage of the hydrothermal solidification process (24 hours). These almost parallel changes of the molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and CaO/SiO_2 ratios indicate that the formed hydration products of Mix II are more stable than those of Mix I; therefore, the addition of 3% Al_2O_3 causes a sort of stabilization of the formed tobermorite-like calcium silicate hydrates.

2. c. Mix III:

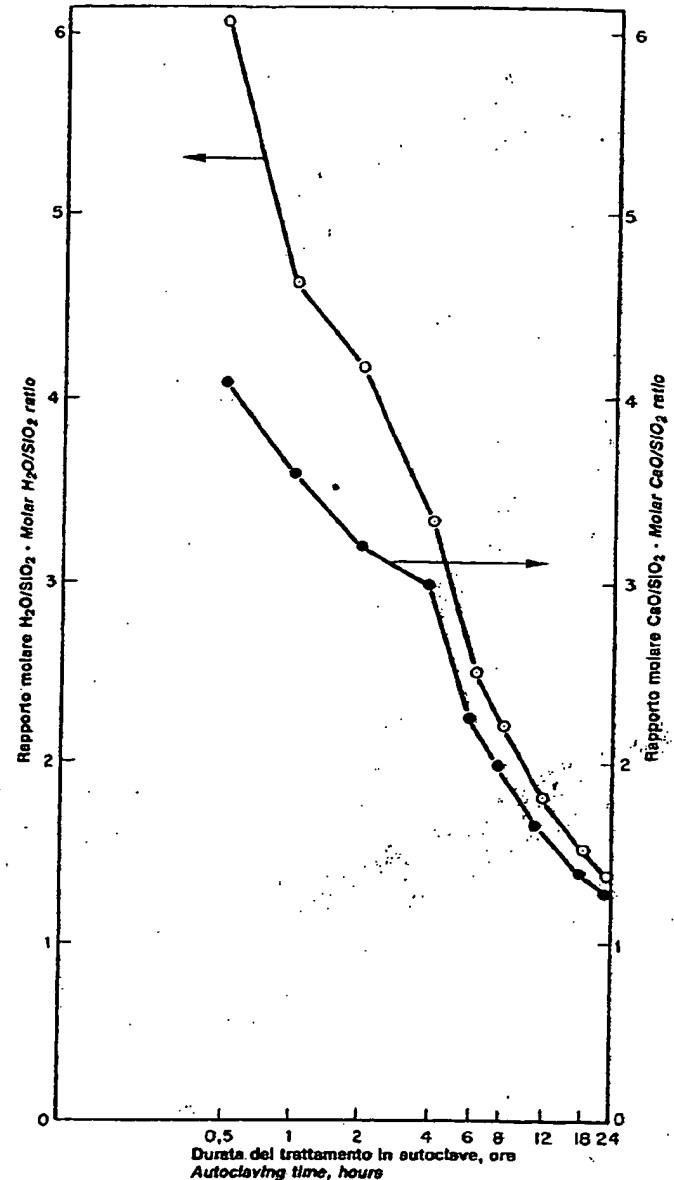
Figure 7, shows the variation of both of the molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and CaO/SiO_2 ratios of the hydrothermal reaction products of autoclaved lime-quartz Mix III with autoclaving age. Obviously, there is a slight change in both of the molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and CaO/SiO_2 ratios during early stage of the hydrothermal reaction up to one hour. This stage represents the formation and later stabilization of the initially formed high lime calcium silicate hydrate. After one hour autoclaving both ratios show a considerable decrease up to 4 hours autoclaving. In this stage a larger amount of the quartz was consumed with a decrease in the lime content of the hydration products; i.e. the lime source in this hydrothermal stage is partly from free lime present in the specimens and partly from the initially-formed high lime product which, in turn, changes into other hydrates having a lower lime content. Later, such kind of the hydrothermal interaction of silica quartz with the remaining part of the lime present in the specimens and/or the high-lime product formed during the earlier stages of the hydrothermal reaction takes place during the autoclaved periods (4-24) hours. Therefore, three stages of transformation of the high lime calcium silicate hydrates into lower



Miscela III si sono quindi distinti tre stadi di trasformazione dei silicati di calcio idrati ad alto tenore di calce in idrati a più basso tenore di calce.

2. d. MISCELA IV:

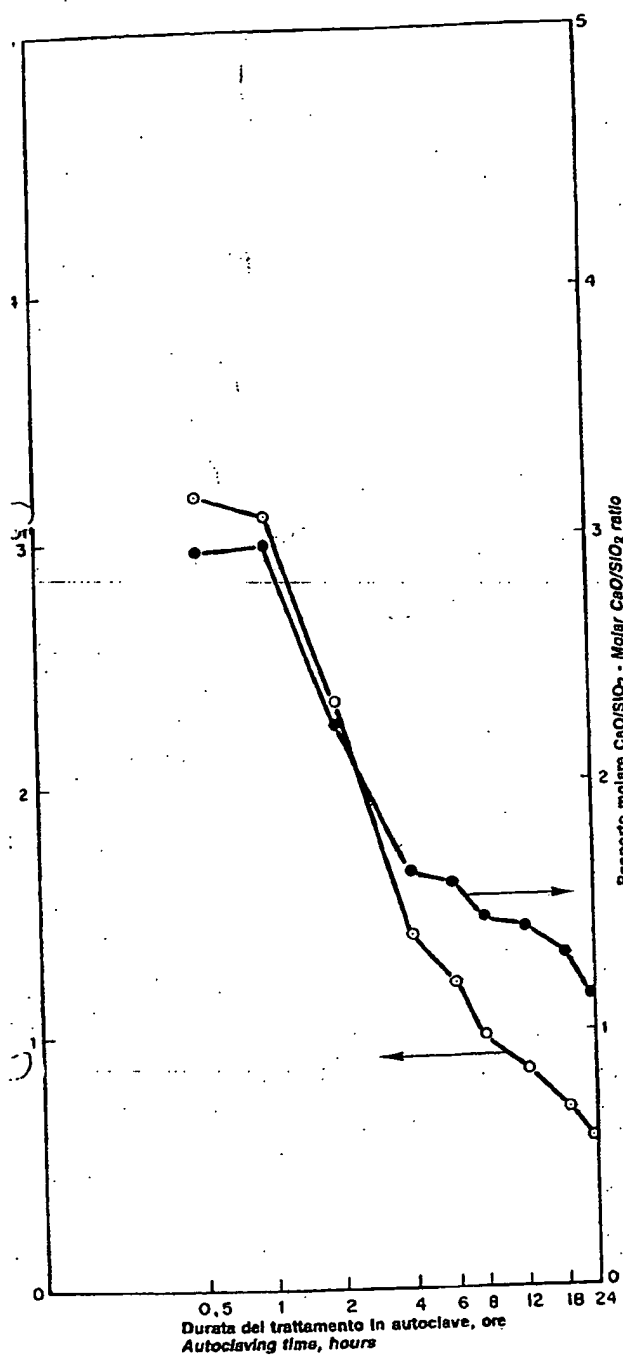
Dai risultati della Fig. 8 appare chiaro che i due rapporti molari H_2O/SiO_2 e CaO/SiO_2 dei prodotti di reazione idrotermica della Miscela IV calce-quarzo sottoposti a trattamento in autoclave diminuiscono sensibilmente con la durata del trattamento stesso. Di nuovo, questo calo si deve essenzialmente alla trasformazione di silicati di calcio idrati ad alto tenore di calce (con elevato tenore di acqua) a silicati di cal-



lime hydrates were distinguished in the hydrothermal reaction of Mix III.

2. d. Mix IV:

It is clear from the results of Fig. (8) that both of the molar H_2O/SiO_2 and CaO/SiO_2 ratios of the hydrothermal reaction products of autoclaved lime-quartz Mix IV are decreased considerably with autoclaving time. Again, this decrease is mainly due to the transformation of high lime calcium silicate hydrates (having high water contents) to low lime cal-

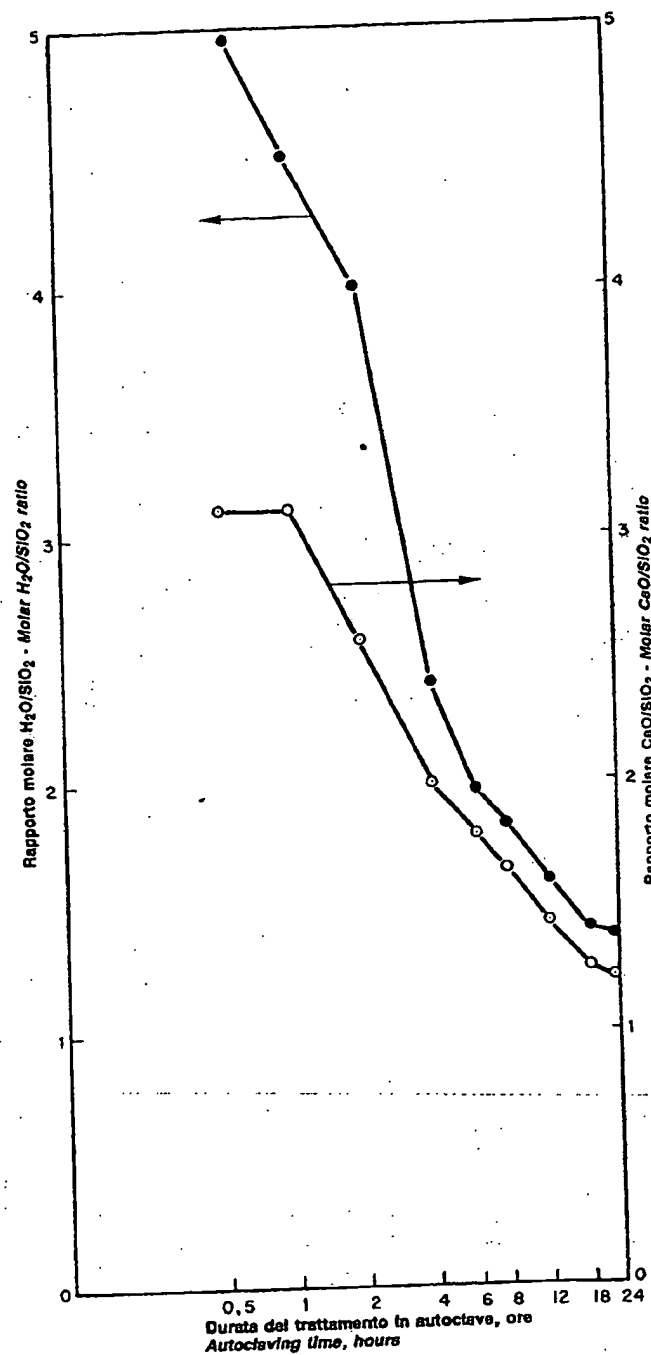


7

cio idrati a basso tenore di calce (con tenore d'acqua inferiore), essenzialmente tobermorite e xonotlite.

CONCLUSIONI

Le conclusioni principali tratte da questa ricerca si possono



8

cium silicate hydrates (having lower water contents) which are mainly tobermorite and xonotlite.

CONCLUSION

The main conclusions gained from this investigation are sum-

riassumere come segue:

1. I rapporti molari H_2O/SiO_2 e CaO/SiO_2 degli idrati di silicato di calcio formati per le quattro miscele calce-quarzo diminuiscono in modo continuo con la durata del trattamento in autoclave fino agli stadi finali del processo idrotermico di solidificazione.

2. La progressiva diminuzione dei rapporti molari H_2O/SiO_2 e CaO/SiO_2 con il tempo di trattamento in autoclave nel caso della Miscela II indica che i prodotti di idratazione della Miscela II formati sono relativamente più stabili dei prodotti di idratazione formati dal trattamento in autoclave della Miscela I.

3. La velocità di consumo sia della calce libera che della silice libera nel caso della Miscela IV è relativamente superiore a quella della Miscela III: ciò si può attribuire alla reattività relativamente elevata del $Ca(OH)_2$ di qualità BDH nell'interazione idrotermica con la silice rispetto al $Ca(OH)_2$ di qualità AR.

ottobre 1989

marized as follows:

1 - The molar H_2O/SiO_2 and CaO/SiO_2 ratios of the formed calcium silicate hydrates, for the four lime-quartz mixtures, continuously decrease with autoclaving time up to the final stages of the hydrothermal solidification process.

2 - The decreasing order of the molar H_2O/SiO_2 and CaO/SiO_2 ratios with autoclaving time in case of Mix II indicates that the formed hydration products of Mix II are relatively more stable than the hydration products formed by autoclaving of Mix I.

3 - The rate of consumption of both free lime and free silica in case of Mix IV is relatively higher than that of Mix III, this can be attributed to the relatively high reactivity of BDH-grade $Ca(OH)_2$ in the hydrothermal interaction with silica as compared with AR-grade $Ca(OH)_2$.

October, 1989

Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo - Egypt.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 31 Agosto 1991.

Discussion on this Paper is open until 31st August 1991.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] SUZUKI K., URAKAWA T., ITO S.: *Yogyo Kyokai Shi*, 82 (11) 574-582 (1974); *Chem. Abstr.*, 82 21075 (1975).
- [2] AZUMA Y., TAKICHI K., SAITO T., SAKURAI M., SUEHIRO K.: *Nippon Kagaku Kaishi*, No. 12, 2312-2317 (1974); *Chem. Abstr.*, 82 128761 (1975).
- [3] KUBO K., TACKECUCHI M., ESUMI M.: *Yogyo Kyokai Shi*, 82 (8) 414 (1974).
- [4] MITSUDA T., TAYLOR H.F.W.: *Cement Concrete Research*, 5 (3) 203-210 (1975).
- [5] RYBICKA E.H.: *Pr. Mineral Kom. Nauk. Mineral. Pol. Akad. Nauk.*, 52, 41-84 (1977); *Chem. Abstr.*, 89, 116782 (1978).
- [6] ISHII T., CHAN C.F., MITSUDA T.: *Rev. 32nd Gen. Mtg. Cem. Assoc. Japan (Engl. Abstr.)*, P. 49-50 (1978); *Chem. Abstr.*, 91 61727 (1979).

- [7] EL-HEMALY S.A.S., MITSUDA T., TAYLOR H.F.W.: *Cement Concrete Research* 7 429-438 (1977).
- [8] LEE K.H., SHIMURA M., DAIMON M., KONDO R.: *Yogyo Kyokai Shi* 85 281-286 (1977); *Chem. Abstr.*, 87, 43318 (1977).
- [9] BASTRYKINA L.A., KUATBAEV K.K.: *Sb. Tr. Gos Vses. Nauchno-Issled. Inst. Stroit. Mater. Konster.* 32, 3-12 (1975); *Chem. Abstr.*, 87, 10449 (1977).
- [10] KONDO R., LEE K., DAIMON M.: *Yogyo Kyokai Shi* 84 (11) 573-578 (1976); *Chem. Abstr.*, 86 33501 (1977).
- [11] CHAN C.F., SAKIYAMA M., MITSUDA T.: *Cement Concrete Research*, 8 1-6 (1978).
- [12] ASAGA K., LEE K.H., DAIMON M.: *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. reaction*, Tokyo, 839 (1983).
- [13] KONDO R., ABO-EL-ENEIN S.A., DAIMON M.: *Proc. 3rd Inter. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, Netherlands, Sept. 25-28, (1973); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 (1), 222 (1975).
- [14] POWERS T.C.: *ASTM Bulletin* No. 158 PP. 68 (1949).
- [15] MIKHAIL R. Sh., ABO-EL-ENEIN S.A., GABR. N.A.: *J. Chem. Egypt*, 20 (5), 509 (1977).

Silicati di calcio idrati ottenuti per trattamento in autoclave. I - Velocità di formazione e composizione molare - Riassunto - La velocità di formazione e la composizione molare dei silicati di calcio idrati ottenuti in autoclave come prodotti di quattro reazioni idrotermiche calce-silice, sono state studiate ad una pressione di 8 atmosfere di vapore saturo. Vengono discussi gli effetti dell'aggiunta di una piccola quantità di Al_2O_3 e/o del grado di purezza dell'idrossido di calcio, impiegato nelle miscele calce-quarzo, sulla velocità di formazione e sulla composizione molare del C-S-H. Si è riscontrato che i tenori di acqua e di calce dei calciosilicati idrati formati diminuiscono con l'aumentare della durata della stagionatura idrotermica; queste variazioni si potrebbero spiegare alla luce dei risultati raggiunti.

Autoclaved calcium silicate hydrates. I-Rate of formation and molar composition - Synopsis - Rate of formation and molar composition of autoclaved calcium silicate hydrates (C-S-H), produced as a result of four lime silica hydrothermal reactions, were studied at a pressure of 8 atmospheres of saturated steam. The effects of addition of small amount of Al_2O_3 and/or the degree of purity of the calcium hydroxide, used in the lime-quartz mixtures, on the rate of formation and molar composition of C-S-H were discussed. The water and lime contents of the formed calcium silicate hydrates were found to decrease with increasing age of hydrothermal curing; these changes could be explained in the light of the results obtained.

Hydrates de silicate de calcium en autoclave. I. Taux de formation et composition molaire - Résumé - Le taux de formation et la composition molaire d'hydrates de silicate de calcium (C-S-H) mis en autoclave, produits comme résultat de quatre réactions hydrothermales de silice-chaux, ont été étudiés à une pression de 8 atm. de vapeur saturée. On a discuté les effets de l'addition d'une petite quantité de Al_2O_3 et/ou le degré de pureté de l'hydroxyde de calcium, employé dans les mélanges de chaux-quartz, sur le taux de formation et composition molaire de C-S-H. On a trouvé que le contenu d'eau et de chaux des hydrates de silicate de calcium formés diminuent au fur et à mesure que vieillit le traitement hydrothermal; ces changements ont pu être expliqués à la lumière des résultats obtenus.

Autoklaviertes Kalziumsilikathydrat. I) Bildungsgeschwindigkeit und volumenmolare Zusammensetzung - Zusammenfassung - Bei einem Druck von 8 atm Satteldampf wurden die Bildungsgeschwindigkeit und die volumenmolare Zusammensetzung von autoklaviertem Kalziumsilikathydrat (C-S-H) aus vier hydrothermalen Kalk-Siliziumdioxid Reaktionen untersucht. Die Wirkung des Zusatzes von kleinen Mengen an Al_2O_3 und/oder dem Reinheitsgrad des bei den Kalk-Quarzmischungen eingesetzten Kalziumhydroxids auf die Bildungsgeschwindigkeit und die volumenmolare Zusammensetzung von C-S-H wurden diskutiert. Die Untersuchungen ergaben eine Abnahme des Wasser- und Kalkgehalts des gebildeten Kalziumsilikathydrats bei zunehmender Dauer der hydrothermalen Nachbehandlung; diese Änderungen konnten mit den erhaltenen Ergebnissen erklärt werden.